1893

Beitrag

zu[illegible]ntniss des Irisins

und

ihr[illegible] ähnlicher Kohlenhydrate

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

Magisters der Pharmacie

verfasst und mit Bewilligung

Einer Hochverordneten medicinischen Facultät

der Kaiserlichen Universität zu Jurjew

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

Theodor Lilienthal.

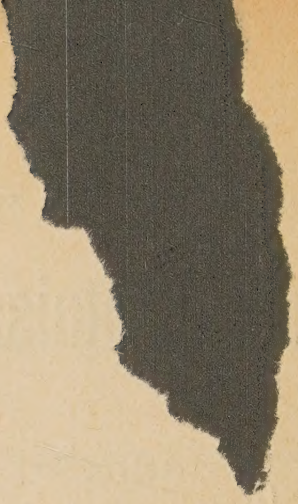
Ordentliche Opponenten:

Magister N. Kromer. — Prof. Dr. R. Kobert. — Prof. Dr. G. Dragendorff.

Jurjew.

Druck von C. Mattiesen.

1893.



Печатано съ разрѣшенія Медицинскаго Факультета Императорскаго Юрьевскаго Университета.

Юрьевъ, 9 Октября 1893 г.

№ 799. Деканъ: С. Васильевъ

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40154018_0085

Allen meinen academischen Lehrern spreche ich an dieser Stelle für die erhaltene wissenschaftliche Ausbildung meinen aufrichtigsten Dank aus.

Herrn Prof. Dr. G. Dragendorff bitte ich für die liebenswürdige Anleitung bei Abfassung vorliegender Arbeit, sowie für die Güte und Freundlichkeit, die er mir bei anderen Gelegenheiten erwiesen, meinen aufrichtigsten Dank entgegennehmen zu wollen.

Einleitung.

In dem Kreislaufe des Lebens spielen die sogenannten Kohlenhydrate eine höchst wichtige Rolle; alle Organismen, Thiere sowohl wie Pflanzen bedürfen ihrer.

Diese, so wichtige Klasse von Körpern ist daher Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden, und die Arbeiten haben uns unter Anderem zu der Erkenntniss geführt, dass häufig Kohlenhydrate als Reservestoffe in Pflanzen aufgespeichert werden, dass aber, obgleich denselben physiologischen Funktionen dienend, nicht immer ein und dasselbe Kohlenhydrat hierzu Verwendung findet. Bekannt ist, dass in der Mehrzahl der Pflanze das Stärkemehl die bezeichnete Aufgabe erfüllt, dass aber z. B. das Inulin vielfach in den Compositen die Stärke vertritt.

Die Entdeckung Dr. Strassburgers, dass in der Iris Pseud-acorus ein von der Stärke und dem Inulin verschiedener Körper als Reservestoff vorhanden sei, veranlasste zuerst Wallach [1])

1) Annal. der Chemie und Pharmacie 234, pag. 364.

im Jahre 1886 diesen letzteren, dem er die Bezeichnung „Irisin“ beigelegt hat, näher zu studiren. Später haben sich noch Eckstrand und Mauzelius[1]) sowie Eckstrand und Johannson[2]) mit diesem Gegenstande, und namentlich mit den physikalischen Eigenschaften des Irisins beschäftigt. Auf die von ihnen erlangten Resultate werde ich später zurückkommen.

Nachdem von Tollens[3]) die Frage angeregt worden, ob nicht das Irisin mit dem von Reichardt entdeckten Triticin identisch sei, schlug mir Herr Professor Dr. Dragendorff, an den ich mich mit der Bitte um ein Thema zur Dissertation wandte, vor, die bisherigen Arbeiten über das Irisin zu vervollständigen und zugleich dieses mit dem Triticin, und dem von Schmiedeberg entdeckten Sinistrin zu vergleichen.

---

1) Chemische Ztg. 13, 1302, 1337.
2) Ber. d. d. ch. Gesell. 20, 4.
3) Handbuch der Kohlenhydrate von Dr. Tollens pag. 206.

Darstellung und Eigenschaften des Irisins.

Das zur Gewinnung des Irisins benutzte Material war zum grossen Theile in der Umgegend von Dorpat Mitte September 1892 gesammelt, ein geringerer Theil war mir durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Obergärtner Bartelsen aus dem hiesigen botanischen Garten überlassen worden. Die Rhizome der wildwachsenden Pflanze waren nur wenig verzweigt und mit zahlreichen Wurzeln besetzt. Bei 35—40° getrocknet, verloren die Rhizome ca. 65% an Gewicht.

Bei der Darstellung verfuhr ich zunächst nach dem von Wallach[1]) angegebenen Verfahren. Zu diesem Zwecke wurden die von Erde und Wurzeln befreiten und gehörig zerkleinerten Rhizome der wildgewachsenen Pflanze mit der anderthalbfachen Menge destillirten Wassers übergossen und unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur ca. drei Tage stehen gelassen. Darauf wurde die dunkelgefärbte Flüssigkeit von der auf-

1) Annal. der Chem. u. Pharm. 234, pag. 364.

gequollenen Masse abgepresst, der Rückstand mit der gleichen Menge Wassers nochmals 24 Stunden stehen gelassen und dann wieder abgepresst. Die vereinigten, schwachsauer reagirenden Auszüge wurden mit bas. Bleiacetat bis zur alkalischen Reaktion versetzt und nach völligem Absetzen des Bleiniederschlages vom letzteren abfiltrirt.

Das Filtrat wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas vom überschüssigem Blei befreit, das abgeschiedene Schwefelblei abfiltrirt und im Filtrate der Schwefelwasserstoff durch atmosphärische Luft deplacirt.

Die filtrirte, völlig klare Lösung wurde mit 96 % Alcohol bis zur starken Trübung gemischt und in einem kalten Raum zum Absetzen hingestellt.

Nach etwa 24-stündigem Stehen hatte sich ein voluminöser Niederschlag von blendend weisser Farbe gebildet, der sich bei weiterem Stehen nicht vermehrte. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, durch Pressen von Alcohol grösstentheils befreit und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Obgleich das Irisin bei gewöhnlicher Temperatur in verdünntem Alcohol sehr wenig löslich ist, so bleibt doch ein nicht unbedeutender Theil in Lösung, der weder durch Zusatz von Alcohol

noch Aether völlig abgeschieden werden kann. Das etwa 70 % Alcohol enthaltende Filtrat vom Irisinniederschlage hinterliess beim Abdunsten einen etwas mehr als 1 % betragenden Rückstand, der sich leicht in warmem Wasser löste und durch Alcohol wieder in Pulverform gefällt wurde, und alle Eigenschaften des Irisins besass. Ein Versuch die wässerige Lösung des Irisins vor dem Fällen mit Alcohol durch Eindampfen zu concentriren, gab ein unbefriedigendes Resultat, da dadurch ein zuckerhaltiges Präparat erzielt wurde.

Das Irisin wird aber auch in sehr verdünnten wässerigen Lösungen durch Barythydrat gefällt. Auf diese Eigenschaft begründet sich ein zweites, von mir benutztes und mit weniger Verlusten verknüpftes Verfahren.

Zu diesem Zwecke wird die zur Fällung mit Alcohol vorbereitete Lösung mit einer, zur vollständigen Fällung genügenden Menge concentrirter Barythydratlösung versetzt, der dabei entstandene Niederschlag abfiltrirt und noch feucht durch Einleiten von Kohlensäure zerlegt.

Nach dem Absetzen des kohlensauren Baryts wird filtrirt und in der so erhaltenen sehr concentrirten Lösung das Irisin mit Alcohol gefällt.

Da das Präparat nach einmaliger Fällung nicht ganz aschenfrei war, wurde dasselbe unter gelindem Erwärmen in wenig Wasser gelöst und

wieder durch Alcohol gefällt. Das nach der zweiten Fällung gewonnene Irisin war vollständig aschenfrei. Ein wiederholtes Auflösen und Fällen, wie es Wallach angiebt, erwies sich als unnöthig.

Es hatte ein Interesse den Irisingehalt in den Knollen zu verschiedenen Vegetationsperioden festzustellen und ich habe daraufhin einige Versuche unternommen.

Die anfangs März gesammelten Rhizome der wildgewachsenen Pflanze enthielten fast 3½ % vom Kohlenhydrat, während die zur Blüthezeit gesammelten nur einen sehr geringen Gehalt an Irisin aufwiesen, nur etwas mehr wie ein Procent. Am reichlichsten war die Ausbeute nach der Vegetationsperiode, sie betrug über 5 % vom angewandten Rohmateriale. Auch die Wurzeln der im September eingesammelten Pflanze untersuchte ich auf ihren Gehalt an Irisin, derselbe war ein geringer, kaum 1½ % betragend. Ich will es nicht unerwähnt bleiben lassen, dass ich auch aus der Iris sibirica, der Iris lutescens und der Ir. versic. dem Irisin ähnliche Kohlenhydrate erhalten habe, die ich leider aus Mangel an Material nicht näher untersuchen konnte. Das sowohl nach der einen, wie nach der anderen Methode dargestellte Irisin bildet ein staubfeines, geschmack- und geruchloses Pulver. Unter dem Mikroskope betrachtet, erscheint

das Irisin in Gestalt von runden Kugeln, die auch bei starker Vergrösserung keine Schichtung zeigen. Die Grösse der einzelnen Körnchen ist eine verschiedene.

Die für das Inulin so charakteristischen Sphärokrystalle konnte ich weder beim Behandeln der frischen Irisknollen mit Alcohol, noch durch Fällung wässeriger Irisinlösungen mit Alcohol beobachten.

An der Luft ist das Irisin nicht zerfliesslich.

Zur Bestimmung der hygroskopischen Feuchtigkeit wurde die mehrere Monate über Schwefelsäure getrocknete Substanz 24 Stunden freiliegend, bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Gewichtszunahme betrug 5,58 %. Auch bei längerem Aufbewahren im Exsiccator hält das Irisin noch beträchtliche Mengen Feuchtigkeit zurück.

So verlor dieselbe Substanz bei 100° getrocknet noch 3,11 % an Gewicht.

Dem Irisin fehlt die Eigenschaft sich mit Alcohol zu verbinden, schon nach drei bis vier tägigem Trocknen über Schwefelsäure war die Substanz vollständig alcoholfrei und konnte letzterer durch die Jodoformprobe nicht mehr nachgewiesen werden. Die Gegenwart von Irisin verhindert die Fällung von Kupferoxyd und Eisenoxydsalzen durch Natronlauge und hält die Oxyde auch beim Erwärmen in Lösung. Fehling'sche Lösung und

das Soldaini'sche Reagens werden selbst nach drei stündigem Erhitzen bei 100° nicht reducirt. Jod giebt mit Irisin keine Färbung. Durch Hefe wird letzteres nicht in Gährung versetzt.

Beim Erwärmen seiner Wasserlösung mit verdünnten Mineralsäuren wird das Irisin mit der grössten Leichtigkeit in Zucker übergeführt, ebenso erfolgt die Inversion mit verdünnter Essigsäure. Verdünnte Borsäurelösungen verhalten sieh indifferent, durch eine concentrirte Lösung tritt nach 10 Minuten langem Kochen bei 100° nur eine geringe Reduction von Fehling'scher Lösung ein. Durch Mineralsäuren wird das Irisin auch in der Kälte allmählig in Zucker übergeführt.

Das Irisin giebt mit Alcoholen der aromatischen Reihe bei Gegenwart von concentriter Schwefelsäure verschiedene Reaktionen. Versetzt man nach Molisch die wässerige Lösung des Irisins mit einigen Tropfen einer 15—20% a Napholösung und 1—2 Vol. concentriter Schwefelsäure, so tritt momentan eine violette Färbung ein; durch Zusatz von Wasser bildet sich ein blauvioletter Niederschlag. Mit Resorcin, Phenol, Thymol und concentriter Schwefelsäure treten mehr oder weniger intensive Rothfärbungen auf.

Mit conc. Schwefelsäure in der Kälte behandelt tritt Bräunung ein, Natronlauge färbt besonders beim Erwärmen gelb. Wird das Irisin einige

Zeit auf 140—150° erhitzt, so tritt Bräunung der Substanz ein, ohne dass sich letztere aufbläht. Das Irisin erwies sich hierbei insofern noch unverändert, als es in Wasser gelöst und mit Fehling'scher Lösung geprüft, keine Reduktion bewirkte.

Bei längerem Erhitzen auf ca. 95° wird das Irisin in wässeriger Lösung nicht verändert. Um diesen Nachweis zu führen, wurden ca. 3,0 grm. 48 Stunden auf dem Wasserbade im Kolben mit Rückflusskühler erhitzt; nach dem Erkalten erwies sich die Irisinlösung vollständig indifferent gegen alkalische Kupferlösung und zeigte auch sonst die Eigenschaften des Irisins.

Löslichkeitsbestimmungen des Irisins.

Da die Löslichkeit des Irisins in Wasser bei verschiedenen Temperaturen eine sehr ungleiche ist, bei gelindem Erwärmen dasselbe fast in jeglichen Verhältnissen in Lösung geht, so begnüge ich mich die Löslichkeit, die bei einer Temperatur von 16—17° C bestimmt wurde, anzugeben.

Zu diesem Zwecke wurde die bei 100° getrocknete Substanz mit einem, zur vollständigen Lösung ungenügendem Quantum Wassers übergossen und unter häufigem Umschütteln fünf Tage stehen gelassen. Um Fehlerquellen die durch das

langsame Filtriren der Irisinlösungen entstehen und dem Wasserverlust möglich vorzubeugen, wurde nach dem völligen Absetzen des Ungelösten ein Theil der klaren Flüssigkeit abpippetirt, schnell in Wägefläschchen filtrirt und gewogen. Das Lösungsmittel wurde bei gelinder Temperatur verdunstet und der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen. Ich fand im Mittel aus vier gut übereinstimmenden Versuchen die Löslichkeit im Verhältniss von 1 : 21,5.

Nach Eckstrand und Johannson[1]) nahmen 100 Theile Wasser 3,29 Theile Irisin auf. (1 : 30,3.) Die Temperatur, bei welcher die Bestimmung von ihnen ausgeführt wurde ist nicht angegeben. Wallach giebt nur an, dass bei 22° das Irisin etwa vier mal so leicht löslich ist, wie das Inulin. In absolutem Alkohol und Aether ist das Irisin vollständig unlöslich, ebenso auch in Methylalcohol.

In Alcohol von 80% ist das Irisin nur sehr wenig löslich; es nehmen bei 17° C 1049 Theile nur einen Theil Irisin auf. In Alcohol von 50% löst sich das Irisin im Verhältniss von 1 : 612.

Schmelzpunktsbestimmung.

Den Schmelzpunkt des Irisins hat Wallach nicht bestimmt, er giebt nur an, dass die Zer-

1) l. c.

setzung der Substanz zwischen einer Temperatur von 207 u. 209° liegt.

Eckstrand u. Johannson[1]) fanden denselben unter 160° C liegend. Bei den Schmelzpunktsbestimmungen bediente ich mich eines engen Capillarröhrchens. Das Erhitzen geschah ziemlich schnell, ca. 5—6° in der Minute. Auch die folgenden Bestimmungen habe ich möglichst unter denselben Bedingungen ausgeführt. Ich fand den Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Substanz im Mittel von acht Versuchen zu 174,5° C.

Elementaranalyse des Irisins.

Die Kohlen-Wasserstoffbestimmungen wurden im offenen Rohre mit vorgelegtem Kupferoxyd ausgeführt. Die Verbrennungen geschahen im Sauerstoffstrome; die Substanz wurde vorher bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Diese Temperatur erwies sich als genügend, da beim Erhitzen auf 110—115° keine Gewichtsabnahme eintrat.

I. 0,416 grm Irisin gaben:
0,661 „ CO^3 = 43,33 % C
0,241 „ H^2O = 6,43 % H.

II. 0,395 grm Irisin gaben:
0,626 „ CO^2 = 43,22 % C
0,228 „ H^2O = 6,41 % H.

1) l. c.

III. 0,4075 grm Irisin gaben:
0, 643 „ CO^2 = 43,33 % C.
0,2435 „ H^2O = 6,63 % H.

IV. 0,3785 grm Irisin gaben:
0, 602 „ CO^2 = 43,35 % C
0,2248 „ H^2O = 6,59 % H.

Im Mittel:

43,30 % C.
6,51 % H.
50,19 % O.
100,00 %.

Wallach fand für die bei 100° getrocknete Substanz

I. C = 43,29 % II. C 43,60 %
H = 6,72 % H 6,50 %

und berechnete aus diesen Werthen die Formel: $6\,C^6H^{10}O^5 + 1\,H^2O$. Diese verlangt:

C 43,63 %
H 6,28 %.

Meine Resultate stimmen demnach mit den von Wallach gefundenen völlig überein.

Wenn ich gegenwärtig über die von Wallach angenommene Formel mich eines weiteren Urtheils enthalte, geschieht es aus dem Grunde, weil die Bestimmung der Molekulargrösse des Irisins nach den allgemein gebräuchlichen Methoden nicht ausführbar war.

Die Methode von Dumas war hier nicht verwendbar, weil das Irisin nicht unzersetzt flüchtig ist.

Auch die Beckman'sche Methode der Siedepunktserhöhung konnte keinen Aufschluss über die Molekulargrösse liefern, da das Irisin in ca. 50 % wässeriger Lösung nur eine geringe Siedepunktserhöhung nämlich $^1/_{1000}{}^0$ C. erkennen lies. Ebenso lieferte die Rault vant Hoff'sche Gefrierpunktsmethode keine befriedigende Resultate, da sich die grösste Menge des in Wasser gelösten Irisins bei niederer Temperatur ausschied.

Polarisation des Irisins.

Zu den Polarisationsversuchen wurde die bei 100° getrocknete, vollständig aschenfreie Substanz verwandt.

Da die specifische Drehung von der Concentration der Lösung abhängig ist, so wurden die Versuche in Lösungen verschiedener Dichte angestellt.

Um auf eine etwaige Birotation Rücksicht zu nehmen, wurden die Ablesungen nach verschiedener Zeitdauer vorgenommen.

Die Beobachtungen wurden im Jellet-Cornuschen Halbschattenapparate bei homogenen Natronlicht ausgeführt. Im Arbeitsraum herrschte eine Temperatur von 19—20° C.

Die erste Ablesung erfolgte 10 Minuten nach Bereitung der Lösung.

Ich fand für eine 10% Lösung sp. Gew. der Lösung bei 17,5° C. = 1,037. l. 1 d. t. 19,5 a = — 5,61°, mithin a/D = — 54,09°.

Nach 15	Min.	a = — 5,52°	a/D = — 54,89°
„ 30	„	a = — 5,64°	a/D = — 54,38°
„ 1	Std.	a = — 5,64°	a/D = — 54,38°
„ 1½	„	a = — 5,63°	a/D = — 54,28°
„ 2	„	a = — 5,63°	a/D = — 54,28°
„ 3	„	a = — 5,62°	a/D = — 54,19°
„ 24	„	a = — 5,66°	a/D = — 54,58°

Eine 5% Lösung sp. Gew. der Lösung bei 17,5° C. 1,0175. l. 2 d. t. 19° a = — 5,45° mithin a/D = — 53,56°.

Für dieselbe Lösung l. 1 d. a = — 2,70 mithin a/D = — 53,07°.

Eine 2% Lösung sp. Gew. der Lösung bei 17,5° C. = 1,008 l. 2 d. t. = 21,5 a = 2,119 mithin a/D = — 52,30°.

Die specifische Drehung wurde nach der Formel:

$$(a)\ D = \frac{100 \cdot a}{l.\ p.\ d}$$ [1] berechnet.

In dieser Formel bedeuten:

a = Der beobachtete Drehungswinkel,

l = Die Länge der angewandten Flüssigkeitssäule in Decimetern.

---

1) Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie.

p = Die Gewichtsmenge activer Substanz in 100 Theilen Lösungsmittel.

d = Die Dichte der activen Flüssigkeit.

Wie aus diesen Versuchen ersichtlich, ist die specifische Drehung des Lichtes in verdünnten Lösungen eine schwächere, die Zeitdauer übt jedoch keinen wesentlichen Einfluss aus.

Wallach fand im Wild'schen Apparate bei Natronlicht etwas geringere Zahlenwerthe, und zwar für eine 10% Lösung l. 1 d. (a) D = — 51,54°. Für dieselbe Lösung l. 2 d. (a) D = — 51,15°.

Für eine 5% Lösung l. 2 d. (a) D = — 51,55°, für eine 2% Lösung l. 2 d. (a) D = — 49,90°.

Wallach führt jedoch an, dass diese Zahlenwerthe nur als annähernd richtig zu betrachten sind, da er zu seinen Versuchen ein nicht ganz aschenfreies Material verwenden musste.

Eckstrand und Mauzelius[1]) fanden (a) D = — 51,20°; die Versuche haben sie mit einem Präparate ausgeführt, das 0,87% Asche enthielt.

Eckstrand und Johannson[2]) fanden a (D) = — 52,34°.

Laevulinsäurebildung des Irisins.

Wallach hat beim Erhitzen des Irisins mit conc. Salzsäure und darauf folgender Extraction

1) l. c.
2) l. c.

mit Aether eine organische Säure erhalten, und auch das Silbersalz derselben dargestellt, das er jedoch aus Mangel an Material nicht näher untersucht hat.

Aus dem Verhalten dieser Säure gegen Fehling'sche Lösung und der eintretenden Jodoformreaction schliesst er auf die Bildung von Laevulinsäure. Da die Entstehung von Laevulinsäure eine der wichtigsten Reactionen mancher Kohlenhydrate ist, so schien es mir nicht überflüssig zu sein, diesen Versuch zu wiederholen. Die Prüfung wurde nach Wehmer und Tollens[1]) ausgeführt.

10,0 grm Irisin wurden mit Salzsäure vom sp. Gew. 1,10 zwanzig Stunden im Kolben mit Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erhitzen wurde von der Huminsubstanz abfiltrirt und das Filtrat so lange mit Aether ausgeschüttelt, bis nach Verdunsten einer Probe kein merklicher Rückstand mehr hinterblieb. Ein 10-maliges Ausschütteln erwies sich als genügend. Der Aether wurde von den vereinigten Ausschüttelungen abdestillirt und der Rückstand bei gelindem Erwärmen von Aether und Salzsäure befreit.

Der dunkelgefärbte Rückstand reducirte Fehling'sche Lösung und gab die Jodoformreaction.

---

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. 243, pag. 334.

Zur Darstellung des Zinksalzes wurde die mit Wasser versetzte und filtrirte Lösung mit überschüssigem Zinkoxyd in der Wärme digerirt, von überschüssigem Zinkoxyd abfiltrirt und das Filtrat mit Thierkohle entfärbt.

Beim Eindampfen der wasserhellen Lösung bis zur Krystallhaut erstarrte das Zinksalz beim Erkalten zur Krystallmasse. Dasselbe wurde mit etwas Aetheralkohol verrieben uud zwischen Filtrirpapier ausgepresst.

Die Ausbeute an Zinksalz betrug 2,08 grm. = 20,8 %. Durch Fällung der concentrirten Zinksalzlösung mit Silbernitrat wurde das Silbersalz dargestellt. Letzteres wurde durch Umkrystallisiren gereinigt und im dunklen Raume über Schwefelsäure getrocknet. Es wurden 0,663 grm. Silberlävulats erhalten = 6,63 %. Bei den Silberbestimmungen gaben:

I. 0,365 grm. Silberlävulats 0,177 grm Ag = 48,49 %
II. 0,216 „ „ 0,105 grm Ag = 48,61 %

Berechnet für $C^5H^7AgO^3$ = 48,43 % Ag
Gefunden I. 48,49 %
II. 48,61 %

Furfurolbildung.

Dass aus allen Kohlenhydraten Spuren von Furfurol entstehen, haben Mylius[1]), und be-

1) Berichte d. d. chem. Gesell. 21, 33.

sonders Schiff[1]) nachgewiesen. v. Udransky[2]) benutzte dieses Verhalten zur Auffindung von Kohlenhydraten im Harn.

Als empfindliches Reagens dient mit Anilin oder Xylidinacetat getränktes Papier, — eintretende Rothfärbung. Die reichliche Bildung von Furfurol dient als Reaction auf Arabinose und Xylose.

Die Prüfung des Irisins auf event. Furfurolbildung wurde nach der von W. Stone[3]) verbesserten Methode ausgeführt, die zugleich, wenn Furfurol reichlich gebildet wird, eine quantitative Bestimmung auf massanalytischem Wege ermöglicht.

4,0 grm Irisin wurden mit 100 c.c. Salzsäure von sp. Gew. 1,06 in einer Retorte mit aufgesetztem Hahntrichter und Liebigschem Kühler auf dem Sandbade bis zum ruhigen Kochen erhitzt. Die ersten Antheile des Destillats gaben mit essigsaurem Anilin nur eine geringe Rosafärbung, bei weiterem Erhitzen konnte diese Reaction nicht mehr beobachtet werden. Die nach zwei Stunden langem Erhitzen erhalten Furfurolmenge war zu gering, um eine quantitative Bestimmung auszuführen.

---

1) Berichte d. d. chem. Gesell. 20, 540.
2) Berichte d. d. chem. Gesell. 22, 3, pag. 601.
3) Berichte d. d. chem. Gesellsch. 24, pag. 3019

Phenylhydrazinverbindung des Irisins.

Nach E. Fischer[1]) verbindet sich die bezeichnete Base mit allen Zuckerarten, welche ähnlich den Aldehyden und Ketonalcoholen Fehling'sche Lösung reduciren.

E. Fischer hat eine Reihe von Zuckerarten in dieser Hinsicht geprüft und gefunden, dass Dextrose, Laevulose, Galactose, Rohrzucker, Milchzucker, Sorbin und Maltose Hydrazinderivate liefern, Inosit und Trehalose dagegen keine Verbindung eingehen.

Obgleich dem Irisin die oben angeführte Eigenschaft abgeht, so tritt doch beim Erwärmen mit dem Reagens, ähnlich dem Rohrzucker, eine theilweise Inversion ein und verbindet sich das Phenylhydrazin mit der beim Kochen entstandenen Zuckerart — hier der Laevulose.

Es wurden 2,0 grm. Irisin mit dem Fischer'schen Reagen auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf einer halben Stunde zeigten sich die ersten Krystalle; das Erhitzen wurde 1½ Stunden fortgesetzt.

Nach dem Erkalten wurden die Krystalle auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser einige mal ausgewaschen, zwischen Filtrirpapier ausgepresst, und über Schwefelsäure getrocknet.

---

1) Berichte d. d. chem. Gesellschaft 17, pag. 579.

Die Ausbeute an reiner Substanz betrug nach $1^1/_2$ stündigem Erhitzen 20,32 %.

Den Schmelzpunkt des bei 100° getrockneten Osazons fand ich im Mittel aus 5 Bestimmungen bei 202° C.

Das Osazon bestand aus schön ausgebildeten Krystallnadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in siedendem Alcohol leicht löslich waren. Eine alcoholische Lösung, im Polarisationsapparate untersucht, zeigte eine schwache Linksdrehung.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung des Osazons.

Das bei 110° getrocknete Osazon wurde im Sauerstoffstrome mit vorgelegtem Kupferoxyd und Silberspirale verbrannt

0,265 grm. gaben 0,589 grm. CO^2 = C 60,60 %
„ „ „ 0,152 „ H^2O = H 6,30 %.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach Kjeldahl ausgeführt.

0,198 grm. des Osazons verbrauchten 21,52 c.c. $^1/_{10}$ n. Schwefelsäure = 0,030138 N = 15,22 %.

Für $C^{18}H^{22}N^4O^4$.

Berechnet	Gefunden
C = 60,33 %	C = 60,60 %
H = 6,14 %	H = 6,30 %
N = 15,47 %	N = 15,22 %.

Verbindungen des Irisins mit Basen.

Barytverbindung.

Diese Verbindung wurde durch Zusatz von conc. Barythydratlösung zur wässerigen Irisinlösung, bis zur vollständigen Fällung, dargestellt.

Diese Operation wurde möglichst schnell ausgeführt um die Einwirkung der atmosphärischen Luft auf die Barytlösung zu verhindern. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, einigemal mit Wasser ausgewaschen, zwischen Filtrirpapier ausgepresst und über Schwefelsäure und Kalk getrocknet.

I. 0,638 grm dieser Barytverbindungen verloren, bei 100° getrocknet, 0,036 grm Feuchtigkeit = 5,64 %. Nach dem Einäschern der Barytverbindung wurde das Baryumcarbonat in verdünnter Salzsäure gelöst und als Sulfat bestimmt. 0,638 grm des Irisinbaryts gaben 0,165 grm $BaSO^4$ = 0,108 BaO = 16,92 % = 0,097 Ba = 15,20 %.

In 0,638 grm sind enthalten:

Feuchtigkeit	5,64 %
Ba	15,20 %
Irisin	79,16 %
	100,00 %

II. 0,431 grm Irisinbaryts verloren bei 100° getrocknet 0,025 grm Feuchtigkeit 5,80 %.

Nach dem Einäschern erhielt ich: 0,115 $BaSO^4$ = 0,075 BaO = 17,42 % = 0,067 Ba = 15,54 %.

In 0,431 grm sind enthalten:

Feuchtigkeit	5,80 %
Ba	15,54 %
Irisin	78,66 %
	100,00 %

Im Mittel aus zwei Versuchen:

Feuchtigkeit	5,72 %
Ba	15,37 %
Irisin	78,91 %
	100,00 %

Das gefundene Baryum würde etwa der Formel $(C^6H^{10}O^5)^4 + Ba + 2H^2O$ entsprechen, diese verlangt 16,68 % Ba. Bei einem zweiten Versuche wurde Barythydrat weniger, als zur Fällung des Irisins erforderlich ist, zugesetzt. Die Analyse dieser Verbindung gab ein anderes Resultat.

I. 0,498 grm. dieser Barytverbindung verloren bei 100° getrocknet 0,0175 grm Feuchtigkeit = 3,51 %. Das Baryum als Sulfat bestimmt gab 0,1095 grm $BaSO^4$ = 0,0719 grm BaO = 14,43 % = 0,0643 grm Ba = 12,91 %.

In 0,498 grm sind enthalten:

Feuchtigkeit	3,51 %
Ba	12,91 %
Irisin	83,58 %
	100,00 %

II. 0,791 grm verloren hei 100° getrocknet 0,03 grm Feuchtigkeit = 3,79 %. Das Baryum

als Sulfat bestimmt ergab 0,1725 grm Baryumsulfat = 0,1128 grm BaO = 14,26 % = 0,1014 Ba = 12,81 %.

0,791 grm der Berytverbindung enthalten:

Feuchtigkeit	3,79 %
Ba	12,81 %
Irisin	83,40 %
	100,00 %

Als Mittel aus zwei Bestimmungen:

Feuchtigkeit	3,65 %
Ba	12,86 %
Irisin	83,49 %
	10,000 %

Dies würde etwa der Formel $(C^6H^{10}O^5)^5 + Ba + 2H^2O$ entsprechen, diese verlangt 13,93 % Ba.

Der dritte Versuch wurde mit der Aenderung ausgeführt, dass das Irisin unter Erwärmen in 50 % Alcohol gelöst und mit überschüssigem Barythydrat gefällt wurde.

Der Niederschlag wurde mit 50 % Alcohol ausgewaschen und in Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Die Analyse des Salzes wurde wie bei I und II ausgeführt. Ich fand im Mittel aus zwei Versuchen:

Feuchtigkeit	3,09 %
Ba	8,58 %
Irisin	88,32 %
	100,00 %

Dies würde ungefähr der Formel $(C^6 H^{16} O^5)^9 + Ba + 3 H^2O$ entsprechen, diese verlangt 8,30 % Ba.

Wie aus diesem Versuche zu ersehen, wird bei Gegenwart von Alcohol durch $Ba(OH)^2$ eine an Irisin reichere Verbindung gefällt.

Die Verbindungen des Irisins mit Baryt bilden weisse, amorphe, alkalisch reagirende Pulver. Dieselben sind nicht zerfliesslich, werden aber durch die Kohlensäure der Luft zersetzt. Nach 24-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur nahm die über Schwefelsäure getrocknete Verbindung 4,93 % Feuchtigkeit auf.

Strontiumverbindung.

Strontiumhydrat bringt in wässerigen Lösungen des Irisins keine Fällung hervor, erst nach Zusatz von Alcohol entsteht ein teigartiger Niederschlag, der sich in Wasser leicht löst.

Die Strontiumverbindung wurde durch Zusatz von concentrirter Strontiumhydratlösung zu einer 10 % Irisinlösung und darauffolgender Fällung mit absolutem Alcohol dargestellt.

Der entstandene Niederschlag wurde mit Alcohol ausgewaschen, zwischen Filtrirpapier ausgepresst, wieder in Wasser gelöst, und mit absolutem Alcohol gefällt. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde die Verbindung analysirt. Die Feuchtigkeit wurde bei 100° bestimmt. Nach

dem Glühen wurde das Strontiumcarbonat in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Schwefelsäure bei Gegenwart von Alcohol gefällt.

I. 0,731 grm der Strontiumverbindung verloren bei 100° 0,034 grm. Feuchtigkeit = 4,65 %.

0,731 grm gaben 0,120 grm $SrSO^4$ = 0,0676 grm SrO = 9,24 % = 0,571 Sr = 7,81 %.

In 0,731 grm sind enthalten:

Feuchtigkeit	4,65 %
Sr	7,81 %
Irisin	87,54 %
	100,00 %

II. 0,436 grm verloren bei 100° 0,021 grm an Gewicht = 4,81 % Feuchtigkeit.

0,436 grm gaben 0,0705 $SrSO^4$ = 0,0397 grm SrO = 9,10 % = 0,0335 Sr = 7,68 %.

In 0,436 grm. sind enthalten:

Feuchtigkeit	4,81 %
Sr	7,68 %
Irisin	87,51 %
	100,00 %

Das Mittel aus zwei Analysen:

Feuchtigkeit	4,73 %
Sr	7,74 %
Irisin	87,53 %
	100,00 %

Diese Zusammensetzung würde etwa der Formel $(C^6H^{10}O^5)^6 + Sr + 3\,H^2O$ entsprechen, welche 7,87 % Sr verlangt.

Natronverbindung.

Diese Verbindung wurde analog der Strontiumverbindung dargestellt.

Auch hier wurde eine 10 % Irisinlösung mit conc. Natronlauge versetzt und mit Alcohol gefällt.

Analysirt wurde das zwei mal praecipitirte Salz.

Das Natrium wurde als schwefelsaures Salz bestimmt.

I. 0,539 grm verloren bei 100° getrocknet 0,033 grm Feuchtigkeit. = 6,12 %. 0,539 grm gaben 0,068 grm schwefelsaures Natron = 0,029 Na^2O = 5,38 % = 0,022 Na = 4,08 %.

0,536 grm der Verbindung enthalten:

Feuchtigkeit	6,12 %
Na	4,08 %
Irisin	89,80 %
	100,00 %

II. 0,5141 grm verloren bei 100° 0,032 grm an Gewicht = 6,22 % Feuchtigkeit. 0,5141 grm gaben 0,0676 grm Na^2SO^4 = 0,0288 grm Na^2O = 5,60 % = 0,02189 Na = 4,25 %.

In 0,5141 grm sind enthalten:

Feuchtigkeit	6,22 %
Na	4,25 %
Irisin	89,53 %
	100,00 %

Im Mittel aus 2 Bestimmungen:

Feuchtigkeit	6,17 %
Na	4,16 %
Irisin	89,67 %
	100,00 %

Diese Zusammensetzung würde etwa der Formel $(C^6H^{10}O^5)^3 + Na + 2H^2O$ entsprechen, diese verlangt 4,22 % Na.

Die Natriumverbindung ist ein weisses, amorphes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Beim Glühen bläht sich dieselbe stark auf.

Kaliumverbindung.

Diese Verbindung wurde analog der Natriumverbindung dargestellt und analysirt.

I. 0,944 grm verloren bei 100° getrocknet 0,051 grm Feuchtigkeit = 5,40 %.

Das Kalium als Sulfat bestimmt gab 0,2225 K^2SO^4 = 0,1202 K^2O = 12,73 % = 0,09974 K = 10,56 %.

In 0,944 grm sind enthalten:

Feuchtigkeit	5,40 %
K.	10,56 %
Irisin	84,04 %
	100,00 %

II. 0,5005 grm verloren bei 100° getrocknet 0,028 grm. Feuchtigkeit = 5,55 %.

0,5005 grm gaben 0,1195 K^2SO^4 = 0,06455 K^2O = 12,89 % = 0,0535 K = 10,70 %.

In 0,5005 grm. sind enthalten:

Feuchtigkeit	5,55 %
K	10,70 %
Irisin	83,75 %
	100,00 %

Als Mittel aus zwei Bestimmungen:

Feuchtigkeit	5,47 %
K	10,63 %
Irisin	83,90 %
	100,00 %

Dies würde ungefähr der Formel $(C^6H^{10}O^5)^2 + K + 1\,H^2O$ entsprechen. Diese verlangt 11,40 % K.

Wie aus diesen Versuchen ersichtlich, geben die Verbindungen des Irisins mit Basen keine Anhaltspunkte, um die Grösse des Molekuls desselben zu ermitteln. Dieselben sind vielmehr wohl als Gemenge aufzufassen, welche, abhängig von der Concentration, sowie davon, ob die Base mit überschüssigem Kohlenhydrat zusammengebracht, oder ob Base vorwaltet, in verschiedener Zusammensetzung erhalten werden.

Inversion und quantitative Bestimmung des Irisins.

Wie schon früher erwähnt wurde, wird das Irisin auch bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade nicht verändert. Wird es jedoch im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt, so ist die

Inversion nach einer gewissen Zeitdauer eine vollständige.

Um diesen Nachweis zu führen, stellte ich folgende Versuche an.

Zunächst wurde, um den Reductionswerth des bei der Hydrolyse des Irisins entstehenden Zuckers der Fehling'schen Lösung gegenüber kennen zu lernen, das Kohlenhydrat, welches sich als Laevulose nach dem im Folgenden mitzutheilenden Eigenschaften erwies, dargestellt und der Wirkungswerth desselben nach der Soxleth'schen Methode gegen Fehling'sche Lösung ermittelt. Es erwies sich, dass 0,027885 grm des unter 80° getrockneten Zuckers 5 c.c. Fehlingscher Lösung entsprechen (Mittel aus 3 Versuchen).

I. 1,0 grm bei 100° getrockneten Irisins wurden in Wasser gelöst, und im zugeschmolzenen Rohre bei einer constanten Temperatur von 100° C. 7 Stunden lang erhitzt.

Nach dem Erhitzen wurde die wasserhelle Lösung auf 100 c.c. verdünnt, und mit Fehling'scher Lösung auf maassanalytischem Wege der event. entstandene Zucker bestimmt.

10,5 c.c. der Lösung reducirten 5 c.c. Fehling'scher Lösung.

Nach der Gleichung:

$10{,}5 : 0{,}027885 = 100 : x$; $x = 0{,}265$ grm oder 26,5%.

Es hatten sich nach 7-stündigem Erhitzen im geschmolzenen Rohre bei 100° C. aus 1,0 grm Irisin nur 0,265 grm Zucker gebildet. In der Lösung war unverändertes Irisin sowohl durch Fällen mit Alkohol, als auch durch $Ba(OH)^2$ nachweisbar.

II. 1,026 grm Irisins wurden in wässriger Lösung bei 100° C. im zugeschmolzenen Rohre so lange erhitzt, bis der Röhreninhalt eine schwach gelbliche Färbung annahm. Das Erhitzen geschah 15 Stunden.

Darauf wurde die Lösung auf 100 c.c. verdünnt, und mit Fehling'scher Lösung der entstandene Zucker bestimmt, 2,424 c.c. der Zuckerlösung reducirten 5 c.c. Fehling'scher Lösung. Die Berechnung geschah nach der Gleichung $2{,}424 : 0{,}027885 = 100 : x$; $x = 1{,}150$. Es hatten sich somit nach 15-stündigem Erhitzen bei 100° C. im zugeschmolzenen Rohre 1,150 grm Zucker gebildet = 112,08 %.

III. 0,991 grm bei 100° getrockneten Irisins wurden in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt, und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erhitzen wurde die Schwefelsäure mit $BaCO^3$ entfernt, filtrirt, und die Lösung auf 100 c.c. gebracht. Der entstandene Zucker wurde auf maassanalytischem Wege mit Fehling'scher Lösung bestimmt.

2,525 c.c. der Zuckerlösung reducirten 5 c.c. Fehling'scher Lösung:

$2{,}525 : 0{,}027885 = 100 : x$; $x = 1{,}104$.

Es hatten sich folglich bei der Hydrolyse aus 0,991 grm Isisin 1,104 grm Zucker gebildet = 111,40 %.

Wie aus den Versuchen II und III ersichtlich wird: 1) nach ca. 15-stündigem Erhitzen bei 100° im zugeschmolzenen Rohre das Irisin vollständig in Zucker übergeführt;

2) Bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren werden etwas geringere Mengen Zucker gebildet; möglicher Weise liegt hier eine Zersetzung des Zuckers vor.

Nach der Formel:

$6C^6H^{10}O^5 + 1H^2O : 6C^6H^{12}O^6 = 0{,}991 : x$; $x = 1{,}081$ grm; hätten 1,081 grm = 109,08 % Zucker entstehen müssen.

Die Resultate wurden z. Th. nach dem Soldaini'schen Verfahren controllirt.

Oxydation mit verdünnter Salpetersäure.

Prüfung auf Zuckersäure.

10,0 Irisin wurden mit 30,0 Salpetersäure vom sp. Gew. 1,12 in einem Kolben auf ca. 50° so lange erhitzt, bis die Entwickelung von rothbraunen Dämpfen aufhörte. Die Flüssigkeit wurde mit etwas Wasser verdünnt, und nach einiger

Zeit von der ausgeschiedenen Oxalsäure abfiltrirt. Die Lösung wurde mit kohlensaurem Kali neutralisirt und mit Essigsäure im Ueberschusse versetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle lösten sich leicht in Wasser und erwiesen sich als Salpeter. Die Mutterlauge lieferte bei weiterem Eindampfen noch Krystalle, die sich leicht in Wasser lösten und aus Salpeter bestanden.

Zuckersäure resp. saures zuckersaures Kali konnte nicht nachgewiesen werden.

Kiliani[1]) hat bei der Oxydation des Inulins mit verdünnter Salpetersäure Ameisensäure, Traubensäure und Glycolsäure, neben Oxalsäure nachweisen können.

Da bei der Hydrolyse des Irisins auch nur eine Zuckerart, die Laevulose entsteht, so war wohl anzunehmen, dass bei der Oxydation des Irisins auch dieselben Producte entstehen werden.

Ich habe diese Versuche im Wesentlichen nach dem Verfahren von Kiliani ausgeführt.

40,0 Irisin wurden im Kolben mit eingesenktem Thermometer, mit 120,0 grm Salpetersäure vom sp. Gew. 1,12 auf dem Wasserbade bei einer Temperatur von 55—60° erhitzt.

Nach etwa 6 tägigem Erhitzen hörte die anfangs sehr lebhafte Kohlensäureentwickelung auf

1) Anal. der Chem. u. Pharm. 205, pag. 147.

und die Flüssigkeit nahm eine dunkelrothe Färbung an. Da sich beim Erkalten der Flüssigkeit nur wenig Oxalsäure ausgeschieden hatte und der grösste Theil des Zuckers unverändert war, wurde nach Zusatz von 40,0 Salpetersäure von derselben Concentration noch zwei Tage das Erhitzen fortgesetzt.

Nach dem Erkalten der wasserhellen Flüssigkeit war die Ausscheidung von Oxalsäure eine reichlichere.

Um auf flüchtige Säuren zu prüfen wurde ein Theil der Oxydationsflüssigkeit nicht vollständig mit kohlensaurem Kali neutralisirt und nach Zusatz von Wasser der Destillation unterworfen.

In einem Theile des Destillates prüfte ich auf Ameisensäure. Die Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Kali neutralisirt und darauf mit Quecksilberchlorid erwärmt.

Es schied sich nur eine geringe Menge von Calomel aus; auch Silbernitrat wurde beim Erwärmen reducirt. Diese Reaktionen lassen darauf schliessen, dass bei der Oxydation des Irisins mit verdünnter Salpetersäure nur Spuren von Ameisensäure gebildet werden, möglicher Weise findet eine theilweise Zersetzung der letzteren statt.

Der andere grössere Theil des Destillates wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt, bis zur Trockene eingedampft und mit arseniger Säure

erhitzt. Der Kakodylgeruch blieb aus. Es haben sich somit keine nachweisbaren Mengen Essigsäure bei der Oxydation gebildet.

Der Destillationsrückstand wurde nun mit dem Hauptantheile der Oxydationsflüssigkeit vereinigt und unter Erwärmen so lange mit kohlensaurem Kalk versetzt, bis durch Chlorcalcium keine Fällung mehr hervorgebracht wurde.

Der entstandene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis ein abfliessender Tropfen Lackmuspapier nicht mehr röthete und darauf bei 100° getrocknet.

Die Kalkbestimmungen zeigten, dass der Niederschlag wesentlich aus oxalsaurem Kalk bestand.

I. 0,599 grm gaben beim Glühen 0,2288 grm $CaO = 38{,}19\ \%$.

II. 0,465 grm gaben 0,1772 grm $CaO = 38{,}10\ \%$.

Berechnet für $C^2O^4Ca + H^2O$. $Ca = 38{,}35\ \%$.

Gefunden I. 38,19 %

II. 38,10 %

Die vom oxalsaurem Kalk abfiltrirte Flüssigkeit und das Waschwasser wurden mit überschüssigem kohlensaurem Kalk gekocht und heiss filtrirt. Da sich nach dem Eindampfen der dunkelrothen Flüssigkeit weder in der Wärme noch nach dem Erkalten irgend ein schwerlösliches Kalksalz

ausgeschieden hatte, wurde die mit etwas Wasser verdünnte Lösung in das doppelte Volumen Alcohol gegossen. Es bildete sich ein gelber voluminöser Niederschlag, der in heissem Wasser leicht löslich war.

Die Menge des durch Umkrystallisiren gereinigten Salzes reichte nur hin um eine Wasser- und Kalkbestimmung auszuführen.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz verlor bei 130° getrocknet 19,20 % an Feuchtigkeit.

0,2195 grm dieses bei 130° getrockneten Salzes gaben beim Glühen 0,063 CaO = 29,11 %. Glycolsaurer Kalk verlangt nach der Formel $(C^2H^3O^3)\ ^2Ca + 3H^2O$.

$$CaO = 29{,}47\ \%$$
$$H^2O = 22{,}13\ \%$$

Darstellung des Zuckers.

Auch Wallach hat die Beobachtung gemacht, dass das Irisin bei Behandeln mit verdünnten Säuren mit der grössten Leichtigkeit in Zucker übergeführt wird. Den Zucker hat er nur in Form eines höchst hygroscopischen Syrups erhalten können. Aus dem Verhalten gegen Hefe und der stärkeren Linksdrehung die der Zucker zeigt, schliesst er, dass im Wesentlichen nur Laevulose entstanden ist.

Den Zucker habe ich wie folgt dargestellt:

30,0 Irisin wurden mit 100,0 grm Wasser und 30 Tropfen verdünnter Schwefelsäure 1 : 8 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die überschüssige Säure mit Baryumcarbonat entfernt und die wasserhelle Lösung bis zur Syrupconsistenz eingedampft.

Da die Lösung beim Eindampfen gelblich geworden war, wurde dieselbe nach Zusatz von Wasser mit Thierkohle entfärbt und im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure verdunstet. Die concentrirte Lösung wurde auf Anrathen Herrn Prof. Dragendorff's mit einigen Krystallen reiner Lävulose versetzt und bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen.

Schon nach 4—5 Tagen konnte die beginnende Krystallisation beobachtet werden, nach ca. zwei Wochen war der Zucker zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Der über Schwefelsäure getrocknete Zucker ist fast weiss, beim längeren Aufbewahren im Exsiccator wird er allmählich gelblich. Derselbe ist nicht hygroscopisch.

In absolutem Alcohol ist der Zucker in der Kälte schwer, beim Erwärmen jedoch leicht löslich.

Aus einer alcoholischen Lösung kann der Zucker durch Aether abgeschieden werden,

wird aber durch zugesetztes Wasser leicht wieder gelöst.

Wird der Zucker mit Natronlauge behandelt, so tritt besonders beim Erwärmen Gelbfärbung ein.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich derselbe unter Schwärzung.

Mit Kalkmilch giebt der Zucker eine schwerlösliche Verbindung. Der Zucker giebt ähnlich dem Irisin Farbenreaktionen; dieselben treten auch besonders mit Resorcin, wenn man statt concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure nimmt, ein.

Versetzt man nach Rubner die Zuckerlösung mit einer grösseren Menge gepulverten Bleiacetats, kocht einige Zeit, träufelt dann in die siedende Lösung Ammoniak, bis ein Niederschlag entsteht, so wird die Lösung erst gelb und dann roth; nach einiger Zeit bildet sich ein röthlich-gelber Niederschlag.

Mit Hefe vergährt der Zucker schnell. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche verbrennt er ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Der Reductionswerth des Zuckers wurde, wie schon früher erwähnt, nach der Soxleht'schen Methode ermittelt. Nach letzterem entspricht 1. c.c. Fehling'scher Lösung 5,144 Milligramm Laevulose.

Die aus dem Irisin dargestellte Laevulose hatte einen etwas geringeren Wirkungswerth. 1 c.c. Fehling'scher Lösung entsprachen 5,577 Milligramm Laevulose (bei 80° getrocknet).

Schmelzpunktsbestimmung des Zuckers.

Den Schmelzpunkt bestimmte ich nach der schon früher angegebenen Methode im Luftbade. Ich fand denselben zwischen 78 und 80° liegend, bei etwa 135° trat Bräunung des Zuckers ein. Im geschmolzenen Zustande ist derselbe vollständig farblos und durchsichtig.

Polarisation des Zuckers.

Zu den Polarisationsversuchen wurde ein Zucker verwandt, der ca zwei Monate über Schwefelsäure aufbewahrt war. Die Beobachtungen wurden im Jellet-Cornu'schen Halbschattenapparate ausgeführt. Die Lösung befand sich in einer 1 Decimeter langen Röhre. Die Lösung war 10 %, und das specifische Gewicht derselben bei 17,5° C. = 1,036. Die erste Ablesung konnte 8 Minuten nach Bereitung der Lösung gemacht werden.

Nach der ersten Ablesung a = — 8,48° mithin (a) D = — 81,85°.

nach 15 Min. a = — 8,38° (a) D = 80,88°
„ 30 „ a = — 8,35° (a) D = 80,59°
„ 1 Std. a = — 8,36° (a) D = 80,69°

Die Beobachtungen wurden in Zwischenräumen von mehreren Stunden fortgesetzt, die spec. Drehung blieb dieselbe. Die Angaben über die specif. Drehung der Laevulose sind sehr verschieden.

Parcus und Tollens[1]) fanden für Laevulose aus Inulin dargestellt (a) D = — 92,25°.

Herzfeldt[2]) giebt (a) D = — 77,81° an.

Winter[3]) fand (a) D = — 71,4°.

Nach E. Schmidt[4]) ist (a) D = —77,81°.

Phenylhydrazinverbindung des Zuckers.

Wird der Zucker mit dem Fischer'schen Reagens erhitzt, so beginnt die Bildung des Glukosazons schon nach zwei Minuten langem Kochen. Das Erhitzen wurde 1½ Stunden fortgesetzt. Die Menge des Niederschlages betrug 63% von der angewandten Laevulose.

Bei weiterem Erhitzen schieden sich noch geringe Mengen der Verbindung aus, die weniger rein waren.

Schnell erhitzt, schmilzt die Verbindung im Mittel aus fünf Bestimmungen bei 205,5° C.

Bei der Kohlen-Wasserstoffbestimmung gaben:

0,245 grm des Osazons = 0,543 grm CO^2 = C 60,41%
0,245 „ „ „ = 0,138 „ H^2O = H 6,24%
Der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt = N 15,36%

1) Annal. der Chem. u. Ph. 257, p. 168.
2) Annal. d. Chem. u. Ph. 244. pag. 288.
3) Annal. d. Chem. u. Pharm. 244, pag. 300.
4) Lehrbuch der pharm. Chemie.

Bei der Polarisation erwies sich eine alkoholische Lösung schwach linksdrehend. Wie die Analyse zeigt, ist das Osazon identisch mit dem, aus dem Irisin dargestellten.

Nach E. Fischer hat diese Verbindung denselben Schmelzpunkt und die gleiche Zusammensetzung wie das Phenylhydrazinderivat der Dextrose, und kann daher zur Unterscheidung letzterer nicht benutzt werden.

Fasse ich nun in aller Kürze die Resultate meiner Versuche mit Irisin zusammen, so ergiebt sich etwa folgendes:

1) Der Irisingehalt der Iris-Pseud-Acorus ist zu verschiedenen Jahreszeiten ein ungleicher, am reichlichsten nach der Vegetationsperiode.

2) Die von mir gefundene procentische Zusammensetzung des Irisins stimmt mit der von Wallach gefundenen überein.

3) Das Irisin gab keine specifischen chemischen Reactionen, die es von nahe verwandten Kohlenhydraten unterscheiden liessen.

4) Das Irisin wird in sehr verdünnten wässerigen Lösungen durch Barythydrat gefällt.

5) Das von mir dargestellte Irisin bildet ein blendend weisses, vollständig aschenfreies Pulver, Das sp. Gewicht desselben fand ich = 1,4747 (auf Wasser von 17,5° C. bezogen).

6) Das Irisin löst sich bei einer Temperatur von 16,5° C. in 21,5 Theilen Wasser; in absolutem Alkohol und Aether ist dasselbe völlig unlöslich.

7) Das Irisin schmilzt bei einer Temperatur von 174,5° C.

8) Die Molekulargewichtsbestimmung des Irisins ist nach den gegenwärtig gebräuchlichen Methoden nicht ausführbar.

9) Die spec. Drehung des Irisins in 10% Lösung ist a (D) — 54,09° bis — 54,58°, in verdünnten Lösungen ist dieselbe eine geringere.

10) Das Irisin liefert bei der Destillation mit concentrirter Salzsäure Laevulinsäure und nur Spuren von Furfurol, und ist daher ein wahres Kohlenhydrat.

11) Das aus dem Irisin ohne vorhergehende Inversion dargestellte Phenylhydrazinderivat hat die gleiche Zusammensetzung mit dem aus der Laevulose dargestellten.

12) Die Verbindungen des Irisins mit Basen geben keinen Aufschluss über die Grösse des Molekuls desselben.

13) Nach 15-stündigem Erhitzen unter Druck bei 100° C. wird das Irisin vollständig in Zucker übergeführt.

14) Der bei der Hydrolyse entstandene Zucker ist Laevulose. Der Zucker ist krystallinisch und

luftbeständig; sein Schmelzpunkt liegt bei ca. 79° C. Die specif. Drehung in 10% Lösung ist a/D = — 80,69° bis — 81,85°. Das Osazon schmilzt bei 205,5° C.

15) Bei der Oxydation des Irisins resp. der Laevulose mit verdünnter Salpetersäure entstehen viel Oxalsäure, Spuren von Ameisensäure und Glycolsäure; Zuckersäure wird bei der Oxydation nicht gebildet.

Die Aehnlichkeit, welche das Irisin in manchen Hinsichten mit dem Triticin und Sinistrin zeigt, machte es, wie schon in der Einleitung gesagt wurde, wünschenswerth, dieselben einer vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen. Obgleich die chemischen Reactionen hinreichend scharf sind, um die An- oder Abwesenheit eines Kohlenhydrats zu constatiren, so lassen sie uns doch im Stich, wenn es gilt, zwischen zwei nahestehenden Kohlenhydraten zu entscheiden, ob dieselben identisch sind. In diesem Falle muss man zu den physikalischen Eigenschaften derselben seine Zuflucht nehmen. Schon das optische Verhalten, die Löslichkeit und der Schmelzpunkt können hier mitunter sichere Anhaltspunkte geben.

Das zum Vergleich erforderliche Material war mir durch die Liebenswürdigkeit Herrn Prof. Dragendorff's freundlichst zur Verfügung gestellt.

Triticin.

Das Triticin hat schon mehrfach das Interesse der Chemiker auf sich gezogen. Ueber die Resultate der früheren Untersuchungen hat Reidemeister[1]) in seiner Arbeit einen kurzen Ueberblick geliefert.

Eckstrand und Johannson[2]) haben die procentische Zusammensetzung des Triticins controllirt, und reihen dasselbe in die Gruppe der Poly-Saccharide. Sie fanden die Molekulardrehung des Triticins a (D) — 41,07°. Den Schmelzpunkt geben sie bei 160° an.

Was die Ergebnisse der Untersuchungen von Reidemeister anbelangt, so verweise ich auf seine Arbeit.

Ich habe sowohl beim Triticin wie auch beim Sinistrin seine Versuche wiederholt und um einiges erweitert, im Allgemeinen den beim Irisin eingeschlagenen Weg verfolgend. Da das mir zu Gebote stehende Material aschenhaltig war und Fehling'sche Lösung im geringen Maasse reducirte, so unterwarf ich dasselbe einer vorhergehenden Reinigung.

Zu diesem Zwecke wurde das Triticin in Wasser gelöst, mit Thierkohle einige Zeit digerirt

1) A. v. Reidemeister. „Ein Beitr. z. Kenntn. des Levulins, Triticins u. Sinistrins". Inaugural-Dissert. Dorpat 1880.

2) Ber. d. d. chem. Gesell. 20, 4.

und die filtrirte Lösung mit absolutem Alkohol bis zu beginnenden Trübung versetzt.

Nach 24 stündigem Stehen wurde vom Niederschlage abfiltrirt und die klare Lösung mit absolutem Alcohol im Ueberschuss gefällt. Das Auflösen und Fällen wurde einigemal wiederholt.

Es gelang mir ein vollständig zuckerfreies Präparat darzustellen. Auch der Aschengehalt war ein geringer (0,52 %); derselbe wurde bei den Untersuchungen berücksichtigt.

Das Präparat wurde so lange über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume getrocknet bis der Alcohol fast verschwunden war. Verrieben stellt das Triticin ein weisses Pulver dar mit einem Stich ins Gelbliche. Es ist geschmack- und geruchlos. Dasselbe ist sehr hygroscopisch. Das sp. Gew. des Triticins ist = 1,4464 (auf Wasser von 17,5° bezog). Gegen Alkalien und Säuren verhält sich das Triticin ähnlich dem Irisin.

Barythydrat bringt jedoch in wässerigen Lösungen keine Fällung hervor, erst nach Zusatz von Alcohol tritt letztere ein.

Mit Alcoholen der aromatischen Reihe treten bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure dieselben Reaktionen wie beim Irisin ein.

Wird das Triticin auf etwa 160° erhitzt, so bläht sich dasselbe stark auf und nimmt eine braune Färbung an.

Die Substanz erwies sich auch hier insofern unverändert, da sie, in Wasser gelöst und mit alkalischer Kupferlösung geprüft, keine Reduction der letzteren bewirkte.

Schmelzpunktsbestimmung des Triticins.

Diese Bestimmung wurde, wie beim Irisin angegeben, ausgeführt.

Die Substanz war bei 110° getrocknet.

Das Resultat war kein befriedigendes, denn bei ca. 164° bläht sich das Triticin stark auf und tritt aus dem Capillarröhrchen, ohne vorher zu schmelzen, hervor, höher erhitzt tritt Zersetzung ein. Nach Eckstrand und Johannson [1]) liegt der Schmelzpunkt unter 160° C.

Kohlen- und Wasserstoffbestimmung des Triticins.

Reidemeister und auch Müller haben das Triticin in die Gruppe der Saccharosen eingereiht.

Eckstrand und Johannson [2]) fanden für das Triticin fast dieselbe procentische Zusammensetzung, hielten es aber für richtiger ihm die

1) l. c.
2) l. c.

Formel des Inulins beizulegen. Reidemeister fand bei der Elementaranalyse im Mittel aus drei Bestimmungen:

C = 41,517 %
H = 6,830 %
O = 51,653 %.

Berechnet für:

C^{12}	144	p. c.	C. 42,10
H^{22}	22		H. 6,43
O^{11}	176		O. 51,47.

Eckstrand und Johanson fanden:

C = 43,30 %
H = 6,61 %

berechnet für 6 $C^6H^{10}O^5 + H^2O$
C = 43,63 %
H = 6,28 %

Ich fand im Mittel aus zwei Analysen

C = 42,92 %
H = 6,38 %

Welche die wahrscheinlichere Formel des Triticins ist, kann ich zur Zeit nicht entscheiden, da die Molekulargewichtsbestimmung desselben sowohl nach der Beckmann'schen Methode der Siedepunktserhöhung, wie auch nach der Rault vant Hoff'schen Methode der Gefrierpunktserniedrigung keine brauchbaren Resultate gaben.

Polarisation des Triticins.

Die Polarisation des Triticins konnte nur in 5 % Lösung vorgenommen werden, da Lösungen von höherer Concentration das Licht nicht mit genügender Helligkeit durchliessen.

Ich fand für eine 5 % Lösung sp. Gew. der Lösung bei 17,5° C = 1,0175 l. 1 d. t. 21,5, bei homogenem Natronlicht a = — 2,16° mithin (a) D = — 42,45°. Dieses Resultat stimmt mit dem von Reidemeister gefundenen ziemlich überein, letzterer fand (a) D = — 43,579°. Eckstrand und Mauzelius[1]) geben (a) D = — 41,07° an.

Phenylhydrazinverbindung des Triticins.

Das Triticin giebt, ähnlich dem Irisin, mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natron erst nach ½ stündigem Erhitzen einen, im Verhältniss zum Irisin, nur geringen Niederschlag; derselbe betrug nach 1½ stündigem Erhitzen 14,20 % vom angewandten Kohlenhydrat. Das Osazon bestand aus schön ausgebildeten Nädelchen, die sich in heissem Alcohol leicht lösten. Bei der Polarisation einer alcoholischen Lösung konnte eine schwache Linksdrehung beobachtet werden.

1) l. c.

Der Schmelzpunkt lag im Mittel aus fünf Bestimmungen bei 201°.

Prüfung auf Laevulinsäurebildung.

Bei der Prüfung auf Laevulinsäure wurden wie auch bei Irisin 10,0 grm in Arbeit genommen, im Uebrigen aber wie beim Irisin verfahren. Die Ausbeute an Zinklaevulat betrug 21,54 %, die an Silberlaevulat 7,10 %. An Huminsubstanz erhielt ich 23,22 % vom angewandten Kohlenhydrat.

Bei den Silberbestimmungen gaben:

I. 0,214 grm Silberlävulat 0,103 grm Ag = 48,13 %
II. 0,224 „ „ 0,108 grm Ag = 48,48 %

Berechnet für $C^5H^7AgO^3$. Ag = 48,43 %.

Bei der Destillation mit Salzsäure werden auch beim Triticin Spuren von Furfurol gebildet und konnte die Anwesenheit des letzteren durch die schwache Rothfärbung von Anilinacetatpapier nachgewiesen werden.

Erhitzen des Triticins unter Druck.

Die Umwandlung des Triticins in Zucker erfolgt beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre nicht so schnell wie beim Irisin, wie folgende Versuche zeigen.

0,878 grm Triticin wurden in wässeriger Lösung bei 100° C. im zugeschmolzenem Rohre erhitzt. Nach 7 Stunden wurde mit Fehling'scher Lösung auf event. entstandenen Zucker geprüft.

Es trat nach 10 Minuten langem Erhitzen nicht die geringste Reduction der Kupferlösung ein. Beim Irisin hatten sich unter solchen Umständen 26,5 % Zucker gebildet.

Bei einem zweiten Versuche wurde das Erhitzen bei 100° 24 Stunden fortgesetst. Auch hier war die Inversion keine vollständige, es hatten sich nur 38,42 % Zucker gebildet.

Reidemeister führt an, dass die Inversion des Triticins nach 18-stündigem Erhitzen eine vollständige sei.

Oxydation mit verdünnter Salpetersäure.

Nach Reidemeister[1]) wie auch Müller entsteht bei der Oxydation des Triticins mit verdünnter Salpetersäure nur Oxalsäure, während Zuckersäure und Schleimsäure nicht gebildet werden.

Da Reidemeister nur mit kleinen Mengen operirte, so wiederholte ich den Versuch mit einer grösseren Quantität, um hauptsächlich auf Zuckersäure zu prüfen.

Zu diesem Zwecke wurden 10,0 grm Triticin mit 30,0 grm Salpetersäure vom sp. Gew. 1,12 unter den schon beim Irisin eingeführten Verhältnissen

1) l. c.

behandelt. In einem Theile der Oxydationsflüssigkeit wurde nach Vertreibung der überschüssigen Salpetersäure auf Oxalsäure geprüft. Die Flüssigkeit wurde in essigsaurer Lösung mit $Ca\,Cl^2$ gefällt, der entstandene Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

0,641 des Kalksalzes gaben beim Glühen 0,2472 $CaO = 38{,}56\,\%$.

Berechnet für $C^2\,O^4\,Ca \cdot H^2\,O$; $Ca = 38{,}35\,\%$.

Der andere Theil der Oxydationsflüssigkeit wurde mit kohlensaurem Kali neutralisirt, und mit Essigsäure schwach übersättigt. Eine Ausscheidung von saurem zuckersaurem Kali konnte nicht beobachtet werden.

Darstellung und Eigenschaften des Triticinzuckers.

20,0 Triticin wurden mit ca. 80,0 1 % Schwefelsäure auf dem Wasserbade 3 Stunden erhitzt. Nachdem die überschüssige Säure durch Baryumcarbonat entfernt war, wurde die filtrirte Lösung mit Thierkohle entfärbt und wieder filtrirt, und im luftverdünnten Raume bis zur Syrupconsistenz verdunstet. Die concentrirte Zuckerlösung wurde mit einigen Laevulosekrystallen versetzt und längere Zeit über Schwefelsäure stehen gelassen, eine Krystallisation konnte nicht erzielt werden.

Herzfeldt[1]) hat reine krystallinische Laevulose aus Inulin dargestellt, indem er den durch Hydrolyse gewonnenen Zucker unter Erwärmen in absolutem Alcohol löste, und den, beim Erkalten in Lösung bleibenden Theil mit Aether fällte. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des in Aetheralcohol unlöslichen Theiles in absolutem Alcohol erhielt er die Laevulose in deutlichen Krystallen, und zwar in gruppenförmig angeordneten Nadeln. Versuche, die ich mit dem Triticinzucker anstellte, führten zu keinem Resultate.

Der Zucker bildet, über Schwefelsäure getrocknet, eine gelbgefärbte Masse, die an der Luft sehr zerfliesslich ist. In absolutem Alcohol ist derselbe sehr leicht löslich; mit Kalkmilch giebt der Zucker eine schwer lösliche Verbindung. Gegen chemische Reagentien zeigt der Zucker dieselben Eigenschaften wie der aus dem Irisin dargestellte. Das Osazon bestand aus schön ausgebildeten gelben Nadeln die bei 204° schmolzen.

Die Polarisation wurde in annäherd 5 % Lösung ausgeführt.

0,65 grm des längere Zeit über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume getrockneten Zuckers wurden zu einer 5 % Lösung verdünnt, und in einem 1 dcm. langem Rohre die Ablenkung beobach-

1) Annal. der Ch. u. Pharm. 244 pag. 278.

tet. Das spec. Gew. der Lösung war bei 17,5 = 1,0164. t = 20,5 ° C. Ich fand a = — 4,54 mithin (a) D = — 89,35 °.

Nach Reidemeister hat der Zucker die Moleculardrehung von (a) D = — 88 ° bis (a) D = — 94 °.

Fasse ich die Resultate meiner Arbeit zusammen, so lässt sich folgendes über das Triticin sagen.

1) Das Triticin bildet ein geschmack- und geruchloses Pulver. Dasselbe ist an der Luft zerfliesslich. Das sp. Gewicht desselben ist 1,4464, (auf Wasser von 17,5 ° C. bezogen.)

2) Das Triticin zeigt gegen chemische Agentien dieselben Eigenschaften wie das Irisin; eine Ausnahme macht Ba (OH^2), welches wässerige Triticinlösungen nicht fällt.

3) Die wahrscheinlichere Zusammensetzung des Triticins ist $C^6H^{10}O^5 + H^2O$, es gehört demnach in die Gruppe der Polysaccharide.

4) In Wasser ist das Triticin in jeglichen Verhältnissen löslich, in Alcohol und Aether unlöslich.

5) Die spec. Drehung des Triticins in 5 % Lösung ist (a) D — 42,45 °.

6) Das Triticin giebt bei der Destillation mit conc. Salzsäure Laevulinsäure, und nur Spuren von Furfurol.

7) Wässerige Triticinlösungen werden bei 24 Stunden langem Erhitzen unter Druck bei 100 ° C. nur unvollständig in Zucker übergeführt.

8) Der bei der Hydrolyse entstandene Zucker ist Laevulose. Derselbe war nicht krystallinisch zu erhalten. Ueber Schwefelsäure getrocknet, bildet der Zucker eine zähe, an der Luft leicht zerfliessliche Masse. Die specifische Drehung in ca. 5 % Lösung ist gleich — 89,35 °. Das Osazon schmilzt bei 204 °.

9) Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht keine Zuckersäure; das Endprodukt der Oxydation ist Oxalsäure.

Sinistrin.

Das Sinistrin ist von Schmiedeberg[1]) und darauf von Reidemeister[2]) im Jahre 1880 näher untersucht worden.

Was diese Arbeit anbelangt, so werde ich in aller Kürze die erlangten Resultate hervorheben.

Nach Reidemeister ist das Sinistrin ein weisses, hygroskopisches Pulver, mit einem Stich ins Gelbliche. Das von ihm dargestellte Präparat hatte einen Aschengehalt von 1,5 %.

Kalilauge, Kalkwasser, Barythydratlösung und bas. Bleiacetat bringen in wässerigen Lösungen

1) Zeitschr. für physiologische Chemie von Hoppe-Seyler. Bd. IV.

2) A. v. Reidemeister „Ein Beitr. z. Kenntn. des Levulins, Triticins und Sinistrins", Inaugural-Dissert. Dorpat. 1880.

des Sinistrins keine Fällungen hervor, erst nach Zusatz von Alcohol entstehen letztere.

Gegen Fehling'sche Lösung ist das Sinistrin indifferent, Mineralsäuren verwandeln dasselbe beim Erhitzen vollständig in Laevulose. Nach Reidemeister hat das Sinistrin die Formel $C^{6}H^{10}O^{5}$, die Molekulardrehung desselben fand $= -34{,}607^{0}$. Den Sinistrinzucker hat er nur in Form einer syrupösen Masse erhalten, die Molekulardrehung desselben fand er $= -87{,}878^{0}$.

Von ihm ist ein Kalisalz mit 5,581 % Kalium und ein Barytsalz mit 12,296 % Baryum dargestellt worden.

Wie aus der Arbeit von Reidemeister zu ersehen, hat er, um das Sinistrin zuckerfrei zu erhalten, dasselbe zwanzig und mehr mal mit Alcohol fällen müssen, eine Operation, die mit vielen Verlusten verknüpft ist.

Da ich bei der Darstellung des Irisins die Erfahrung gemacht hatte, dass das Erhitzen des Rohmaterials nur ungünstige Resultate liefert, habe ich die von Reidemeister benutzte Darstellungsmethode dahin umgeändert, dass ich jegliches Erhitzen vermied. Es gelang mir schon nach zweimaligem Fällen ein vollständig zuckerfreies und auch aschenarmes Präparat darzustellen.

Grobgepulverte Meerzwiebel wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit der genügenden Menge Wassers drei Tage stehen gelassen, und der abgepresste Saft nach der üblichen Methode gereinigt. Die klare schwach gelblich gefärbte Lösung wurde ohne einzudampfen mit absolutem Alkohol gemischt und das Sinistrin mit conc. Barythydratlösung gefällt.

Das Sinistrinbaryum wurde durch Kohlensäure zerlegt, vom Baryumcarbonat abfiltrirt und die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Alkohol versetzt.

Es bildete sich ein geringer Niederschlag der abfiltrirt wurde.

Die jetzt erhaltene klare Flüssigkeit wurde mit absolutem Alkohol im Ueberschusse versetzt. Der erhaltene Niederschlag wurde nochmals im Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt.

Der so erhaltene Sinistrinniederschlag wurde über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume getrocknet. Nach einigen Monaten war das Präparat alkoholfrei.

Verrieben bildet dieses Sinistrin ein fast weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, das an der Luft leicht zerfliesst. Der Aschengehalt war ein geringer, 0,26 % betragend. Das spec. Gewicht des bei 110° getrockneten Sinistrins fand ich 1,4422 (auf Wasser von 17,5° C. bezogen).

Gegen chemische Reagentien zeigt das Sinistrin dasselbe Verhalten, wie auch das Irisin.

Was die von Reidemeister angeführten Eigenschaften betrifft, so kann ich sie bestätigen. In Wasser ist das Sinistrin leicht, in absolutem Alkohol und Aether dagegen vollständig unlöslich.

Schmelzpunktbestimmung des Sinistrins.

Auch hier konnte kein befriedigendes Resultat erlangt werden. Das Sinistrin bläht sich, ähnlich dem Triticin, stark auf und zwar schon bei einer Temperatur von 159—161°. Bei höherem Erhitzen tritt Zersetzung ein.

Kohlen- und Wasserstoffbestimmung des Sinistrins.

Diese Bestimmungen wurden im Sauerstoffstrome mit vorgelegtem Kupferoxyd ausgeführt. Die Substanz wurde bei 110° getrocknet.

I. 0,316 grm Sinistrin gaben:

0,506 grm CO^2 = C 43,66 %
0,1945 „ H^2O = H 6,83%

II. 0,420 grm Sinistrin gaben:

0,665 grm CO^2 = C 43,16 %
0,2454 „ H^2O = H 6,47 %

Berechnet für $6C^6H^{10}O^5 + H^2O$:

C = 43,63 %
H = 6,28 %
O = 50,09 %

Gefunden:

I.	C = 43,66 %	II.	C = 43,16 %
	H = 6,83 %		H = 6,47 %
	O = 49,51 %		O = 50,37 %

Reidemeister fand im Mittel aus drei Bestimmungen:

Berechnet für $C^6H^{10}O^5$:	Gefunden:
C = 44,44 %	C = 43,907 %
H = 6,17 %	H = 6,615 %
O = 49,39 %	O = 49,478 %

Die Bestimmung der Molekulargrösse des Sinistrins gab wegen der schon beim Irisin angeführten Gründen kein befriedigendes Resultat; welche Formel dem Sinistrin zukommt, kann ich zur Zeit nicht entscheiden.

Polarisation des Sinistrins.

Nach Schmiedeberg hat das Sinistrin eine Molekulardrehung von (a)D — 41,4°.

Reidemeister fand als Mittel aus drei Versuchen (a)D — 34,60.

Ich fand für vollständig zuckerfreies Sinistrin in 5 % Lösung: sp. Gew. der Lösung bei 17,5° C = 1,0185 l. 1 d. t. 18, 5°, bei homogenem Natronlicht a = —1,58°, mithin (a)D = — 31,02°.

Phenylhydrazinverbindung des Sinistrins.

2,0 grm Sinistrin wurden mit dem Fischerschen Reagens auf dem Wasserbade erhitzt. Nach

ca. halbstündigem Erhitzen begann die Ausscheidung von Krystallen. Das Erhitzen wurde $1^1/_2$ Stunden fortgesetzt.

Die Menge des ausgeschiedenen Niederschlages betrug 22,64 % vom angewandten Kohlenhydrat. Das Osazon bestand aus schön ausgebildeten Nädelchen, die, schnell erhitzt, bei 203° schmolzen. Die alkoholische Lösung, im Polarisationsapparate untersucht, zeigte eine geringe Linksdrehung.

Prüfung auf Laevulinsäurebildung.

Die Prüfung auf Laevulinsäurebildung wurde wie beim Irisin ausgeführt. Auch hier betrug die in Arbeit genommene Menge 10,0 grm. Die Huminsubstanz betrug 20,84 %. An Zinklaevulat wurden 19,96 %, an Silberlaevulat 7,12 % vom angewandten Kohlenhydrat erhalten.

Bei den Silberbestimmungen gaben:

I. 0,1665 grm Silberlaevulats 0,0803 grm Ag = 48,20 %

II. 0,190 grm Silberlaevulats 0,092 grm Ag = 48,42 %

Berechnet für $C^5H^7AgO^3$ = 48,43 % Ag

Gefunden I 48,20 %

II 48,42 %

Die Furfurolreaction trat auch beim Sinistrin bei der Destillation mit Salzsäure ein. Die Menge

war jedoch zu gering, um eine quantitative Bestimmung auszuführen.

Erhitzen des Sinistrins unter Druck.

Eine wässerige Sinistrinlösung erwies sich beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre bei 100° am widerstandfähigsten.

0,97 grm Sinistrin wurden in wässeriger Lösung 24 Stunden lang bei einer constanten Temperatur von 100° erhitzt. Darauf wurde die Lösung auf 100 c.c. verdünnt und mit Fehling'scher Lösung geprüft; es trat nicht die geringste Reduction der letzteren beim Erhitzen ein.

Oxydation mit verdünnter Salpetersäure.

Nach Reidemeister entsteht bei der Oxydation des Sinistrins nur Oxalsäure, während Zuckersäure, Weinsäure und Schleimsäure nicht gebildet werden. Da er jedoch für seinen Ausspruch keine analytischen Belege giebt, so schien es mir geboten diesen Versuch zu wiederholen, um hauptsächlich auf Oxal- und Zuckersäure zu prüfen.

10,0 grm Sinistrin wurden mit Salpetersäure vom sp. Gew. 1,12 in gleicher Weise, wie beim Triticin angegeben, behandelt.

In einem Theile der Oxydationsflüssigkeit wurde, nachdem die überschüssige Säure durch

Eindampfen mit geringen Quantitäten Wassers entfernt war, bei Gegenwart von Essigsäure mit $CaCl^2$ auf Oxalsäure geprüft. Der entstandene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit heissem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

I. 0,473 grm des Kalksalzes gaben beim Glühen 0,1819 grm CaO = 38,45 %.

II. 0,340 grm gaben beim Glühen 0,131 grm CaO = 38,52 %.

Berechnet für $C^2O^4Ca + H^2O = CaO = 38{,}35\,\%$.

Gefunden I. 38,45 %

II. 38,52 %.

Der andere Theil der Oxydationsflüssigkeit wurde mit kohlensaurem Kali neutralisirt und mit Essigsäure schwach übersättigt.

Die ausgeschiedenen Krystalle lösten sich leicht im Wasser, saures zuckersaures Kali war nicht nachzuweisen.

Darstellung des Sinistrinzuckers.

Der Sinistrinzucker wurde in gleicher Weise, wie beim Triticin angegeben, dargestellt. Auch mir ist es nicht gelungen denselben krystallinisch darzustellen. Schon der Umstand, dass das Kohlenhydrat höchst hygroskopisch ist, liess vermuthen, dass das durch Hydrolyse entstandene Product dieselben Eigenschaften besitzen wird.

Nach längerem Trocknen über Schwefelsäure bildet der Zucker eine zähe, gelb gefärbte, an der Luft schnell zerfliessliche Masse. Der Zucker besass alle die für Laevulose charakteristischen Eigenschaften.

Die specifische Drehung wurde in ca. 5% Lösung bestimmt, das sp. Gewicht der Lösung war bei 17,5° 1,0159 l. 1 d. t. 21° C.

Ich fand a = — 4,46°, daraus ergiebt sich die spec. Drehung = a/D — 87,83.

Das Osazon bestand aus schön gelb gefärbten Nädelchen, schnell erhitzt schmilzt dasselbe bei 204,5° (Mittel aus 5 Bestimmungen).

Werden die Ergebnisse der Untersuchungen über das Sinistrin kurz zusammengefasst, so ergiebt sich folgendes:

1) Das von mir dargestellte Sinistrin ist ein geschmack- und geruchloses Pulver. Dasselbe ist höchst hygroskopisch. Das specifische Gewicht des Sinistrins ist 1,4422. Der Aschengehalt von 0,26% liess sich nicht entfernen.

2) Das Sinistrin zeigt gegen chemische Reagentien dieselben Eigenschaften wie das Irisin; mit Ausnahme von $Ba(OH)^2$ welches wässerige Sinistrinlösungen nicht fällt.

3) Die wahrscheinlichere Zusammensetzung des Sinistrins entspricht der Formel $n\ C^6H^{10}O^5 + H^2O$.

4) Die specifische Drehung des Sinistrins in 5% Lösung fand ich = (a)D − 31,02°.

5) In Wasser ist das Sinistrin leicht löslich, in absolutem Alcohol und Aether dagegen unlöslich.

6) Beim Erhitzen wässeriger Sinistrinlösungen unter Druck bei 100° C. tritt auch nach 24 stündigem Erhitzen keine Umwandlung in Laevulose ein.

7) Bei der Inversion mit verdünnten Säuren entsteht nur Laevulose. Der Zucker ist nicht krystallinisch zu erhalten. Die specifische Drehung desselben fand ich in ca. 5% Lösung a/D = — 87,03°.

Das Osazon schmilzt bei 204,5° C.

Bei der Destillation mit Salzsäure entstehen Laevulinsäure, und nur Spuren von Furfurol.

9) Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht keine Zuckersäure, das Endproduct der Oxydation ist Oxalsäure.

Am Schlusse meiner Arbeit angelangt, werde ich in aller Kürze die wesentlichen Eigenschaften der von mir behandelten Kohlenhydrate hervorheben.

Sowohl das Irisin, wie das Triticin und Sinistrin gehören in die Gruppe der Poly-Saccharide. Bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung zeigen dieselben eine grosse Uebereinstimmung. Als wesentliche Unterschiede des Irisins von Triticin und Sinistrin ist folgendes hervorzuheben:

1) Das Irisin wird in wässeriger Lösung durch $Ba(OH)^2$ gefällt, eine Eigenschaft, welche letzteren fehlt.

2) Das Irisin löst sich bei einer Temperatur von 16,5° C. im Verhältniss von 1: 21,5 in Wasser, während das Triticin und Sinistrin in jeglichen Mengen von diesem Lösungsmittel aufgenommen werden.

3) Der Schmelzpunkt des Irisins liegt höher, wie bei dem Triticin und Sinistrin.

4) Beim Erhitzen unter Druck wird das Irisin nach ca. 15 Stunden vollständig, während das Triticin nach 24-stündigem Erhitzen nur unvollkommen in Zucker übergeführt, das Sinistrin jedoch vollständig unverändert bleibt.

5) Mit Hefe vergährt das Irisin nicht, das Triticin und Sinistrin erst nach längerem Stehen.

6) Die Linksdrehung des Irisins ist stärker.

Nach meinen Beobachtungen ist die specifische Drehung des Irisins = —54,09° bis —54,89°, des Triticins —42,45°, des Sinistrins —31,02°.

Der aus dem Irisin dargestellte Zucker ist krystallinisch; nicht gelungen ist es mir den Triticin- und Sinistrinzucker in letzterer Form zu erhalten.

Aus den oben angeführten Thatsachen lässt sich der Schluss ziehen, dass das Irisin nicht identisch mit dem Triticin und Sinistrin ist.

Thesen.

1) Der den süssen Geschmack der Monesiarinde bedingende Körper ist nicht identisch mit dem Glycyrrhizin.
2) Der Preis einer Hausseife müsste proportional dem Gehalte an Fettsäuren bemessen sein.
3) Zur Zeit giebt es keine absolut genaue Methode zur Bestimmung von Fusel in Spirituosen.
4) Bei Angaben über die specifische Drehung der Laevulose müsste das Kohlenhydrat angegeben werden, aus welchem die Laevulose dargestellt worden ist.
5) Das Irisin eignet sich als Nahrungsmittel für Diabetiker.
6) Eine Butter, die mehr als 20 Ranciditätsgrade aufzuweisen hat, dürfte zum Verkauf nicht zugelassen werden.